

Ушмарин Николай Филиппович

**РАЗРАБОТКА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ
КАУЧУКОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК И СТАБИЛИЗАТОРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2010

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении высшего профессионального образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» и Федеральном государственном унитарном предприятии «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кольцов Николай Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хакимуллин Юрий Нуриевич

кандидат технических наук, доцент
Новопольцева Оксана Михайловна

Ведущая организация: ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», г. Москва

Защита состоится «16» июня 2010 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул.К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «14» июня 2010 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000723133

Ученый секретарь
диссертационного совета

Чернова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка резинотехнических изделий (РТИ) высокого качества, которые могут длительно работать в жестких условиях эксплуатации, невозможна без совершенствования сырьевой базы, освоения новых перспективных видов каучуков и других компонентов резиновых смесей. В настоящее время в производстве маслобензостойких РТИ используются бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) нового поколения, синтезированные с использованием новых эмульгаторов и коагулянтов. Переход от ранее применяемых в производстве БНК некалевого (диизобутилсульфонафтенат натрия для каучуков марки СКН) и сульфонатного (алкилсульфонат натрия для каучуков марки СКН-С) эмульгаторов к парафинатным (калиевые соли жирных кислот для каучуков марки БНКС) и таллатным (производные таллового масла для нитриластов) эмульгаторам повышает уровень экологичности производства каучуков. Однако применение в качестве коагулянта хлорида кальция вместо хлорида натрия приводит в процессе получения БНКС к образованию «некаучуковых» примесей - малорастворимых кальциевых солей жирных кислот за счет взаимодействия хлорида кальция с эмульгаторами. Эти примеси остаются в каучуках. «Некаучуковые» примеси в виде органических кислот и их натриевых солей имеются также в нитроластах. Наличие таких примесей приводит к изменению технологических и технических свойств БНК, и прямая замена одной марки каучука на другую сопровождается снижением таких важных свойств РТИ, как морозо- и термостойкость, стойкость к воздействию различных агрессивных сред.

В связи с этим актуальной является проблема повышения ресурса работы РТИ и технологических методов их изготовления, которая может быть решена за счет совершенствования рецептур резиновых смесей с применением новых технологических добавок и стабилизаторов, позволяющих исключить недостатки резин на основе БНК нового поколения.

Цель работы. Создание маслобензостойких резин на основе БНКС и нитриластов для изделий, работающих как при повышенных, так и пониженных температурах, с использованием появившихся в последнее время на рынке сырья технологических добавок - вухтазина РВ/г-с, эластиды, оксанола ЦС-100 и КД-6, фактиса, стабилизатора - новантокса 8 ПФДА, пластификаторов - ТХЭФ и ПЭФ-1.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оценка эффективности действия вухтазина РВ/г-с как пептизатора и разработка технологии стабилизации вязкости БНК для оптимизации параметров смешения и переработки резиновых смесей;
- разработка условий использования эластиды, оксанола ЦС-100 и КД-6 в сочетании с фактисом для улучшения технологических свойств резиновых смесей и создания агрессивностойких резин с повышенным комплексом эксплуатационных свойств;

- исследование эффективности действия новантокса 8 ПФДА и композиционных стабилизаторов на его основе на динамическую выносливость и стойкость резин к действию агрессивных сред (температура, кислород, озон, масла и бензины);

- изучение влияния пластификатора ПЭФ-1 на низкотемпературные свойства резин и пластификатора ТХЭФ на их огнестойкость.

Научная новизна. Впервые решена проблема повышения долговечности и теплоагрессивостойкости резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков нового поколения путем совершенствования рецептур с использованием технологических добавок и композиционных аминных стабилизаторов. Усовершенствованная технология изготовления резиновых смесей позволила сократить длительность смешения ингредиентов и стабилизировать их пласто-эластические и вулканизационные характеристики. Разработаны составы композиций, выполняющих роль стабилизаторов теплового и озono-атмосферного старения для РТИ, работающих в закрытых узлах машин и контакте с кислородом воздуха.

Практическая значимость. Разработаны и внедрены в производство резины на основе БНКС и нитриластов с применением:

- вулктазина РВ/г-с, позволяющего сократить продолжительность пластикации каучуков, стабилизировать вязкость и снизить энергоёмкость производства резиновых смесей;

- эластиды, оксанолов ЦС-100 и КД-6 в сочетании с фактисом, значительно улучшающих технологические свойства резиновых смесей при переработке, стабилизирующих основные показатели резин и снижающих их себестоимость;

- новантокса 8 ПФДА и композиционных стабилизаторов на его основе с тонкодисперсными наполнителями, ацетонанилом Н и смесями с воском ЗВ-П, ацетонанилом Н, диафеном ФП и ПЭВД, повышающих тепло-и агрессивностойкость, а также усталостную выносливость РТИ;

- пластификаторов ПЭФ-1 и ТХЭФ, повышающих соответственно морозостойкость и огнестойкость резин.

По результатам проведённых исследований разработаны 20 рецептов резин, которые внедрены в производство на ФГУП «ЧПО им. В.И. Чапаева» с экономическим эффектом 3,7 млн. руб. в год.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: VII, XI, XII и XIV научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии» (Москва, 2000, 2005, 2006, 2008); I научно-практической конференции по каучуку и резине (Москва, 2002); X и XII Международных конференциях студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2001, 2008); Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии, переработка, применение, экология. Композит-2001» (Саратов, 2001); конференции «I Кишинёвские чтения. Деструкция и стабилизация полимеров. Молодые ученые»

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Н.И.Лобачевского

420008 г. Казань, ул. Космонавтов, д. 29

третьему тысячелетию» (Казань, 2000); Международной конференции по каучуку и резине IRC' 04 (Москва, 2004); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 8 статей (в том числе 7 статей по перечню ВАК) и 12 тезисов докладов, 1 патент, подана 1 заявка на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3-х глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и приложения. Работа изложена на 172 страницах, содержит 18 рисунков, 45 таблиц и список литературы из 159 ссылок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили БНК нового поколения (БНКС и нитрилаты). В качестве технологических добавок изучались: вухтазин РВ/г-с – 2,2-дибензамидо-дифенилдисульфид; эластид – смесь ϵ -капролактама, низкомолекулярных циклических и линейных полиамидов и продуктов их термоокисления (ТУ 6.06-21-27-98); оксанол КД-6 – смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических спиртов, эмпирическая формула $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$, где $n = 8-10$, $m=6-8$ (ТУ 2483-328-05763441-2000); оксанол ЦС-100 – смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических спиртов, эмпирическая формула $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$, где $n = 19-20$, $m=100$ (ТУ 6-36-1029-90); фактис – продукт взаимодействия льняного масла с серой (ТУ 38 106257-2004); стабилизаторы – новантокс 8 ПФДА – N-фенил-N'-2-этилгексил-n-фенилендиамин, эмпирическая формула $C_{20}H_{28}N_2$ (ТУ 4292-465-0576441-2004.7), ацетонанил Н – 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин полимеризованный, эмпирическая формула $(C_{12}H_{15}N)_n$, где $n = 2-5$ (ТУ 6-00-04691277-202-97), нафтам-2 – фенил-2-нафтиламин, эмпирическая формула $C_{16}H_{13}N$ (ГОСТ 39-79), диафен ФП – N-фенил-N'-изопропил-n-фенилендиамин, эмпирическая формула $C_{18}H_{24}N_2$ (ТУ 2492-002-05761637-99); пластификаторы – ПЭФ-1, представляющий собой смесь монофениловых эфиров полиэтиленгликоля (ТУ 2471-231-05763441-2004) и трихлорэтилфосфат – ТХЭФ (ТУ 6.06-241-92).

В работе использовались стандартные методы исследования реологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов. Ряд технологических добавок исследовался методом ИК-спектроскопии, совместимость каучуков с пластификаторами определялась по параметрам растворимости, структура вулканизатов изучалась методом равновесного набухания. ММР каучуков определялось методом температурного осаждения. Для определения миграции стабилизаторов на поверхность резин применяли тонкослойную хроматографию (ТСХ). Для исследования свойств резин применяли методы ДТА, ТМК, кислородного индекса.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения

Использование новых эмульгаторов и коагулянтов при синтезе бутадиен-нитрильных каучуков нового поколения БНКС и нитрилатов приводит к образованию малорастворимых кальциевых солей жирных кислот, остающихся в каучуках после выделения и, соответственно, к изменению технологических свойств каучуков и технических свойств резин на их основе. Это видно из результатов сравнительных испытаний стандартной резины на основе БНК старого (СКН-18СМ, пербунан 1845) и нового (БНКС-18АМН, нитрилат 18М) поколений (серная вулканизация, ускоритель тиурам Д), которые представлены в табл. 1.

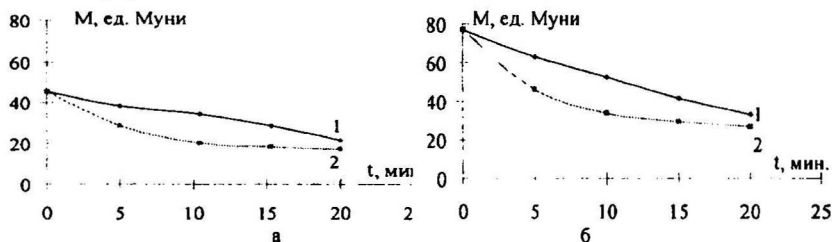
Таблица 1. Сравнительные свойства стандартной резины на основе БНК старого и нового поколений

Показатели	СКН-18СМ	БНКС-18АМН	Нитрилат 18М	Пербунан 1845
Свойства резиновых смесей				
Вязкость по Муни (ML ₁₊₄ , 100°C), ед. Муни	44	48	52	44
Эл. восстанов., мм	3,0	3,3	3,2	2,9
P, усл. ед.	0,34	0,40	0,36	0,42
Сопротивление подвулканизации при 120°C				
M _{max} , ед. Муни	26	31	32	26
M _{min} , ед. Муни	18	18	24	18
t ₅ , мин.	13,5	17	10	16
t ₃₅ , мин.	35	55	20	36
Свойства резин (151°Cx40 мин.)				
f ₁₀₀ , МПа	12,4	11,9	11,8	12,1
f ₃₀₀ , МПа	15,2	14,6	14,1	15,7
f _p , МПа	25,6	25,3	25,5	17,0
ε _p , %	450	430	460	440
H, ШорА/ИСО	42/40	42/42	44/42	48/46
ОДС, (100°Cx24 час.), %	33,5	49,5	45,1	39,6
K _a (при -40°C), %	0,47	0,40	0,41	0,47
Изменения свойств резин после старения в воздух (125°Cx72 час.)				
Δf _p , %	+9,1	+4,6	+4,4	+5,0
Δε _p , %	-31,9	-44,8	-49,1	-40,1
ΔH, межд. ед.	+7	+8	+6	+9
Изменения свойств резин после воздействия СЖР-3 (125°Cx24 час.)				
Δv, %	+28,3	+33,7	+35,8	+30,0
Δm, %	+21,1	+25,9	+26,8	+20,9
Изменения объема резин в смеси И+Т (23°Cx24 час.)				
Δv, %	+27,9	+35,4	+34,0	+29,9

Из данных табл. 1 видно, что пластоэластические свойства резиновых смесей на основе БНКС-18АМН и нитриласта 18М отличаются от резиновых смесей на основе каучуков СКН-18СМ и пербунана 1845. Так, по времени до начала подвулканизации (t_3) для резин на основе нитриласта 18М можно ожидать большую опасность подвулканизации при их переработке. Резиновая смесь на основе БНКС-18АМН практически не отличается от базовых смесей по пластичности и вязкости. Однако она резко отличается от остальных резиновых смесей показателями t_3 и t_{35} , что требует корректировки вулканизирующей группы.

Для резин на основе БНКС-18АМН и нитриласта 18М наблюдается снижение напряжения при заданной деформации (f_{100} , f_{300}) и повышение сопротивления ОДС, понижение стойкости к действию агрессивных сред при повышенной температуре. Морозостойкость этих резин, определённая по способности образца, сжатого при комнатной температуре и выдержанного при низкой температуре, восстанавливать свою высоту при низкой температуре после освобождения от нагрузки (K_0), значительно ниже, чем для базовых резин. Аналогичными недостатками обладают резины на основе других марок современных БНК, вызванными наличием в них «некаучуковых» примесей. Для исключения отрицательного влияния этих примесей на технологические и физико-механические свойства резин были применены технологические добавки, при введении которых следовало ожидать комплексное изменение свойств резиновых смесей и вулканизатов. В качестве таких добавок использовались: вухтазин РВ/г-с; эластид; оксанола ЦС-100 и КД-6; фактис.

Вухтазин РВ/г-с. Технологические свойства резиновых смесей зависят от свойств каучуков и условий их подготовки к смешению с ингредиентами и диспергации последних в матрице каучуков. При анализе разных партий одной марки БНК нового поколения наблюдается большой разброс свойств (вязкости и ММР), вызванный неоднородностью структуры макромолекул полимера и наличием в нем «некаучуковых» примесей. Для выравнивания этих свойств исследовалась возможность использования вухтазина РВ/г-с на стадии пластикации каучуков. На рис. 1 представлены данные по влиянию времени пластикации на изменение вязкости каучуков БНКС-18АМН и БНКС-18АН.



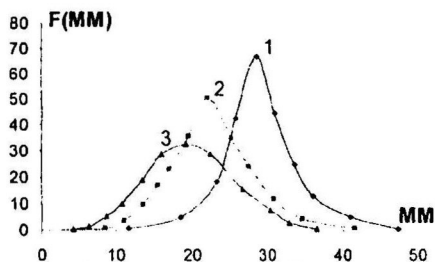
1 - без вухтазина РВ/г-с; 2 - с вухтазином РВ/г-с (0,50 масс. ч. на 100,00 масс. ч. каучука)

Рис. 1. Зависимости вязкости при 100°C от времени пластикации каучуков:

а - БНКС-18АМН; б - БНКС-18АН

Как видно, введение вухтазина РВ/г-с в каучуки стабилизирует их вязкость в течение 10 - 15 минут. Пластикация проводилась на вальцах при температуре

валков 70-80°C. Влияние вухтазина РВ/г-с на вязкость каучуков было также подтверждено исследованием ММР БНКС-18АН в зависимости от условий пластикации методом температурного осаждения (рис. 2).



1 – не пластицированный каучук;
2 – пластицированный каучук;
3 – каучук, пластицированный вухтазином РВ/г-с
Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР для БНКС-18АН ($F(MM) = \Delta MM / \Delta T \cdot 10^{-1} [r/(моль \cdot ^\circ C)]$,
молекулярная масса $MM \cdot 10^{-4} [r/(моль)]$)

Расширение пика дифференциальной кривой ММР, смещение его в сторону меньших молекулярных масс и уменьшение максимума для каучука, обработанного вухтазином РВ/г-с, подтверждает образование макромолекул меньшей молекулярной массы за счет частичной химической деструкции макромолекул каучука вухтазином РВ/г-с в ходе пластикации. На основании полученных данных была изменена технология изготовления резиновых смесей с включением стадии предварительной пластикации БНКС

вухтазином РВ/г-с.

Эластид. Для улучшения технологических и физико-механических свойств резин использовалась новая технологическая добавка эластид. Влияние содержания эластида на свойства стандартной резины на основе каучука БНКС-18АНМН приведено на рис. 3-4.

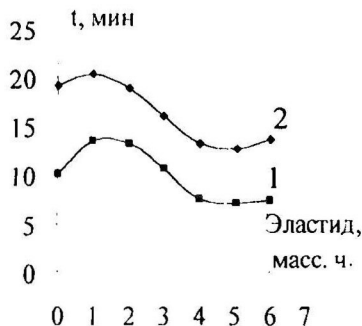


Рис. 3. Зависимости t_3 (1) и t_{35} (2) от дозировки эластида для резиновой смеси на основе БНКС-18АНМН

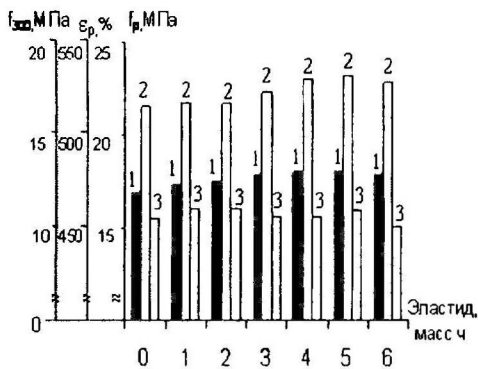


Рис. 4. Влияние дозировки эластида на свойства резины на основе БНКС-18АНМН (1 - f_p , 2 - ϵ_p , 3 - f_{max})

Как видно, при содержании эластида в количестве 4,00-5,00 масс. ч. наблюдаются минимальные величины времен до начала подвулканизации t_3 и оптимума вулканизации t_{35} и максимальные прочностные показатели резин. Наличие

экстремума связано с особенностью влияния эластид на вязкость резиновой смеси с изменением его содержания. При малых (до 4,00 масс. ч.) и больших (более 5,00 масс. ч.) количествах эластид выполняет соответственно роль смазки и пластификатора, уменьшая вязкость резиновой смеси. При содержании от 4,00 до 5,00 масс. ч. эластид ускоряет процесс вулканизации. Это, вероятно, связано с тем, что он выполняет роль ПАВ, который солюбилизирует компоненты вулканизирующей группы в полярной матрице БНК. Возрастание числа поперечных связей в вулканизатах, содержащих 4,00-5,00 масс. ч. эластид, подтверждено исследованием структуры вулканизационной сетки методом равновесного набухания резины в м-силоле и улучшением комплекса ее упруго-прочностных свойств (рис. 4).

Дозировка 4,00 масс. ч. эластид была выбрана для резин на основе каучуков СКН-26АСМ, БНКС-28АМН и нитриласта 26М, результаты исследования которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние эластид (4,0 масс. ч.) на свойства резин на основе различных БНК (содержание НАК 27-30%)

Показатели	СКН-26АСМ	СКН-26АСМ + эластид	БНКС-28АМН	БНКС-28АМН + эластид	Нитриласт 26М	Нитриласт 26М + эластид
1	2	3	4	5	6	7
Свойства резиновых смесей						
f_{κ} , МПа	0,23	0,27	0,25	0,32	0,23	0,30
ML_{1+4} , ед. Муни	36	40	44	46	34	38
Сопротивление подвулканизации при 120°C						
M_{max} , ед. Муни	24	28	28	30,5	20	21,5
M_{min} , ед. Муни	20	22,5	21	22	18	17,5
t_5 , мин.	7	5,5	9	6	6,5	5,75
t_{35} , мин.	9	7,5	11	7,5	9	7,25
Клейкость по Тель-Так, МПа, время дубл., с, 6/15	0,2/0,3	0,3/0,5	0,2/0,4	0,4/0,5	0,2/0,2	0,4/0,4
Свойства резин (143°Cx30 мин.)						
f_p , МПа	7,4	7,5	7,2	7,8	7,3	8,5
ϵ_p , %	330	320	350	340	410	390
N, Шор А/ИСО	52/50	55/52	50/46	52/50	54/54	55/52
ОДС, (100°Cx24ч.), %	36,9	34,1	50,6	46,6	44,7	43,0
Изменения объема резин в толуоле (23°Cx96 час.)						
Δv , %	74,8	68,1	89,0	68,1	73,8	69,9

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
Изменения свойств резин после старения в воздухе (100°Сх72 час.)						
Δf_p , %	+21,0	+25,4	+24,4	+24,6	+12,8	+11,1
$\Delta \epsilon_p$, %	-28,8	-21,8	-28,0	-26,1	-41,5	-36,1
ΔH , межд. ед.	+9	+8	+9	+7	+7	+6
Изменения свойств резин после воздействия СЖР-3 (100°Сх24 час.)						
Δv , %	-7,8	-6,1	-8,8	-7,4	-7,9	-6,2
Δm , %	-8,1	-6,4	-9,2	-7,9	-8,0	-6,6
Прочность связи резин к стали марки Ст.3 через клей хемосил-411						
σ , МПа	3,33	3,35	3,44	3,54	2,90	3,15
K_s при -30°С	0,27	0,28	0,22	0,27	0,26	0,28

Из табл. 2 следует, что эластид проявляет свойства добавки полифункционального действия в рецептурах этих резин (влияет на технологические и вулканизационные свойства). В его присутствии улучшаются пласто-эластические свойства, когезионная прочность (f_k) и клейкость резиновых смесей. Эти изменения положительно влияют на каркасность шприцованных изделий, при компрессионном формовании уменьшают время заполнения пресс-формы, способствуют более лёгкому съёму деталей сложной конфигурации с дорна и меньшему нагарообразованию на остнастке (за счет образования на пресс-форме налета ϵ -капролактама и полиамидов, содержащихся в эластиде). Более высокая клейкость резиновых смесей способствует повышению монолитности многослойных формовых деталей и лучшему формованию изделий из нескольких заготовок. Введение эластида в состав резин практически не влияет на прочность связи (σ) резина-металл, улучшает низкотемпературные свойства резин (K_s). Уменьшение Δv в толуоле также указывает на улучшение структуры вулканизационной сетки резины. РТИ, содержащие эластид, имеют хорошие физико-механические показатели, обладают стойкостью к действию агрессивных сред и улучшенный внешний вид.

Оксанолы ЦС-100 и КД-6. Известно, что ПАВы позволяют регулировать пласто-эластические свойства резиновых смесей. Поэтому для улучшения технологических свойств резиновых смесей на основе изучаемых каучуков, особенно содержащих в качестве наполнителей трудно диспергируемые кремнекислотные наполнители, исследовались оксанолы ЦС-100 и КД-6. Особенности влияния оксанолов на свойства резиновых смесей и вулканизатов изучались на примере резины на основе каучука нитриласт 18М, наполненной 60 масс. ч. белой сажи БС-120.

Из данных рис. 5 следует, что использование оксанола КД-6 приводит к снижению температуры резиновой смеси в процессе ее изготовления на вальцах. Поскольку эффективность процесса смешения ингредиентов с каучуком возрастает

с понижением температуры, то, очевидно, введение оксанолов в состав резиновой

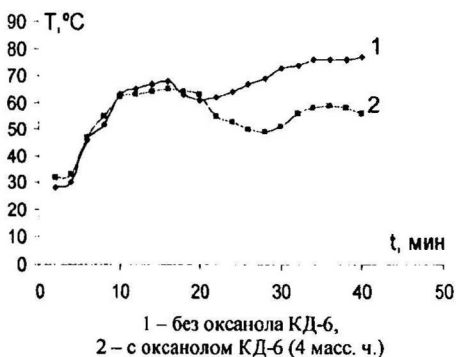
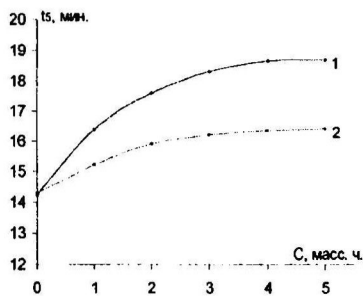
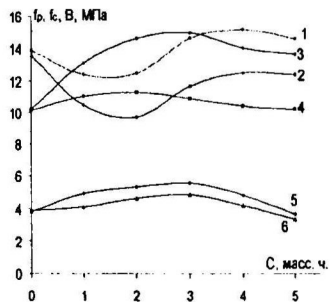


Рис. 5. Изменение температуры в процессе смешения нитриласта 18М с ингредиентами на вальцах

смеси сокращает длительность этого процесса. Это, в свою очередь, уменьшает склонность резиновой смеси к подвулканизации и позволяет сохранять ее основные технологические свойства при длительном хранении. Из данных рис. 6 следует, что при дозировке оксанолов в количестве 3,00-5,00 масс. ч., за счёт улучшения диспергирования ингредиентов в матрице каучука наблюдается стабилизация времени начала подвулканизации и повышение прочностных свойств резины.



1 - КД-6,
2 - ЦС-100



1 - f_p с КД-6, 2 - f_p с ЦС-100,
3 - f_c с КД-6, 4 - f_c с ЦС-100,
5 - В с КД-6, 6 - В с ЦС-100

Рис. 6. Влияние дозировки оксанолов КД-6 и ЦС-100 на t_s (а) и прочностные свойства (f_p , f_c , В) (б) резины на основе нитриласта 18М

Исследования резиновой смеси на основе БНКС-28АМН методом ДТА (скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) показали, что введение оксанолов способствует понижению оптимальной температуры вулканизации от 160°C (без оксанолов) до 150°C (с оксанолом КД-6) и 140°C (с оксанолом ЦС-100). Понижается также тепловой эффект вулканизации от 109 Дж/г (без оксанолов) до 91 Дж/г (с оксанолом КД-6) и 74 Дж/г (с оксанолом ЦС-100).

Фактис. Известно, что фактис вводится в резиновые смеси для улучшения их технологических свойств, которые также можно регулировать добавками ПАВ. В связи с этим для улучшения свойств резин на основе БНК нового поколения были проведены исследования по влиянию композиций фактиса с эластидом и оксанолами ЦС-100 и КД-6 на свойства резин. В табл. 3 приведены результаты

исследований резиновых смесей и вулканизатов на основе каучуков СКН-26АСМ, БНК-28АМН и нитрилата 26М, в которые были введены по 4,00 масс. ч. эластид и оксанола ЦС-100 и 5,00 масс. ч. фактиса.

Таблица 3. Влияние комбинации фактиса с эластидом и оксанолам ЦС-100 в оптимальной дозировке на свойства резины на основе БНК старого и нового поколений

Показатели	СКН-26АСМ	СКН-26АСМ + эластид (4) + оксанол ЦС-100 (4) + фактис (5)	БНК-28АМН	БНК-28АМН + эластид (4) + оксанол ЦС-100 (4) + фактис (5)	Нитрилат 26М	Нитрилат-26М + эластид (4) + оксанол ЦС-100 (4) + фактис (5)
Сопротивление подвулканизации при 120°C						
M _{max} , ед. Муни	55	54	51	48	61	57
M _{min} , ед. Муни	33	39	34	30	43	41
t ₅ , мин.	28	30	33	37	25	37
t ₁₅ , мин.	49	52	50	55	45	58
Реометр Моисанто при 150°C						
t ₅ , сек.	75	92	90	96	66	106
t ₉₀ , мин.	6,5	7,15	6,75	7,15	3,5	8,15
Свойства резин (150°Cx30 мин.)						
f _p , МПа	11,5	12,9	11,6	13,1	12,0	12,8
E _p , %	200	250	230	250	180	230
H, ШорА/ИСО	80/77	80/80	77/75	78/76	78/74	80/78
ОДС _с (100°Cx24 час.), %	24,0	22,7	36,2	23,1	30,6	23,4
ТПХ, °C	-35	-37	-33	-35	-34	-35
K ₂ (при -30°C)	0,27	0,28	0,25	0,27	0,26	0,28
Изменения свойств резин после старения в воздухе (100°Cx72 час.)						
Δf _p , %	+6,2	+9,0	+18,4	+18,6	+7,1	+15,1
ΔE _p , %	-30,3	-29,9	-44,0	-25,8	-38,8	-14,3
ΔH, межд. ед.	+3	+2	+3	+3	+4	+3
Изменения свойств резин после воздействия СЖР-3 (100°Cx72 час.)						
Δf _p , %	-4,4	-2,8	-9,5	-4,0	+1,1	-2,4
ΔE _p , %	-43,4	-40,0	-49,9	-31,8	-44,9	-33,3
ΔH, межд. ед.	-2	-2	-4	-2	-3	-2
Δγ, %	+18,4	+11,1	+22,7	+17,0	+25,9	+16,8

Из приведённых в табл. 3 данных следует, что совместное применение фактиса с эластидом и оксанолам ЦС-100 стабилизирует пласто-эластические и вулканизационные характеристики резин. При этом деформационно-прочностные свойства вулканизатов находятся на уровне резин на основе СКН-26АСМ, а их устойчивость к термоокислительным, агрессивным и низкотемпературным воздействиям повышается. Аналогичные результаты получены и для резин на основе БНК других марок, а также при равномассовой замене оксанола ЦС-100 на оксанол КД-6.

2. Исследование новантокса 8 ПФДА и его композиций в качестве стабилизаторов для резин на основе БНКС и нитрилатов

Новантокс 8 ПФДА. Для защиты резин от усталостного, теплового, озонного и атмосферного старения используются стабилизаторы, из которых наиболее широко применяются аминные стабилизаторы - диафен ФП, ацетонанил Н и нафтам-2. Недавно на рынке сырья появился жидкий аминный антиоксидант - новантокс 8 ПФДА (известный также как антиоксидант С789) для каучуков СКИ-3 и СКД-НД. Представляло интерес исследовать его в качестве стабилизатора резин на основе БНК. В табл. 4 приведены результаты исследования стойкости к термическому, динамическому и озонному старению стандартной резины на основе БНКС-28АМН, содержащей новантокс 8 ПФДА и другие стабилизаторы - нафтам-2 и ацетонанил Н, а также комбинацию диафен ФП (2,00 масс. ч.) + ацетонанил Н (1,00 масс. ч.), обеспечивающую озоностойкость резины.

Таблица 4. Влияние стабилизаторов на свойства стандартной резины на основе БНКС-28АМН

Показатели	Стабилизаторы (масс. ч.)					
	Диафен ФП (2) + ацетонанил Н (1)	Диафен ФП (2) + нафтам-2 (1)	Диафен ФП (2) + новантокс 8 ПФДА (1)	Ацетонанил Н (3)	Нафтам-2 (3)	Новантокс 8 ПФДА (3)
Вулканизационные характеристики						
t_9/t_{35} , мин. (120°C)	24,4/31	28,5/35	21/30,5	27/35	26/39	20,5/28
t_9/t_{90} , мин. (150°C)	2,7/5,4	2,5/5,5	2,1/5,2	3,3/5,9	3/6	1,5/3,4
Свойства резины (143°Cx45 мин.)						
f_{100}/f_0 , МПа	17,8/25,1	17,7/24,2	18,1/25,8	16,9/22,1	16,3/22,2	18,7/25,9
ϵ_p , %	480	500	450	510	530	400
ОДС(100°Cx24 час.), %	44,3	43,0	41,4	45,5	42,8	40,0
R_s	0,73	0,69	0,48	0,77	0,62	0,22
Динамическая выносливость при многократной деформации, при статической (120%) и динамической (20%) составляющих						
N, тыс циклов	22,3	24,1	34,5	18,9	16,6	49,4
Изменения свойств резины после старения в воздухе						
$\Delta f_p(100^\circ\text{C} \times 24 \text{ ч.}), \%$	-16,4	-12,8	+1,4	-21,5	-20,6	-4,4
$\Delta \epsilon_p(100^\circ\text{C} \times 72 \text{ ч.}), \%$	-28,9	-21,0	-17,8	-33,8	-30,1	-18,8
$\Delta \epsilon_p(100^\circ\text{C} \times 24 \text{ ч.}), \%$	-19,6	-16,9	-11,1	-23,9	-22,8	-16,9
$\Delta \epsilon_p(100^\circ\text{C} \times 72 \text{ ч.}), \%$	-39,2	-38,5	-31,7	-43,5	-42,0	-34,5
Изменения массы резины после воздействия СЖР-3 (100°Cx24 час.)						
Δm , %	+22,4	+21,8	+18,6	+28,3	+25,7	+20,0
Озоностойкость (время до появления трещин), T=50°C, [O ₃]=2x10 ⁻⁵ об.%, ϵ =25%						
t, час.	32	33	34	8	11	6

Из табл. 4 следует, что при замене ацетонанила Н или нафтама-2 на новантокс 8 ПФДА основные свойства стандартной резины улучшаются, в том числе динамическая выносливость при многократных деформациях (N). В отличие от диафена ФП новантокс 8 ПФДА, как и ацетонанил Н и нафтама-2, не обладает свойствами антиозонанта. Температура начала испарения новантокса 8 ПФДА

выше, чем температуры испарения ацетонанила Н и нафтама-2. Кроме того, за счет наличия алифатического радикала в молекулах новантокса 8 ПФДА наблюдается хорошая его совместимость с неполярными фрагментами каучука. Поэтому при замене ацетонанила Н или нафтама-2 на новантокс 8 ПФДА не наблюдается выцветание последнего из резины (R_s для новантокса 8 ПФДА в 3-3,5 раза меньше, чем для ацетонанила Н и нафтама-2) и она имеет глянцевую, равномерно чёрную поверхность. Поскольку новантокс 8 ПФДА является наиболее эффективным антиоксидантом (дольше сохраняющимся и защищающим резину от атмосферного старения), то он также более эффективно противодействует расходу диафена ФП как антиоксиданта, тем самым сохраняя его в составе резины для антиозонной защиты.

Поскольку новантокс 8 ПФДА выпускается в жидкой форме, что накладывает определенные трудности при его использовании в резиновых смесях. Поэтому были проведены исследования по улучшению его выпускной формы, удобной для использования в производстве резиновых смесей и создания защитных композиций с эффективностью, равноценной широко используемой комбинации диафена ФП и ацетонанила Н. Поскольку на основе БНК выпускаются изделия, не имеющие прямого контакта с кислородом и озоном воздуха, и изделия в погодо- и озоностойком исполнении, были разработаны смесевые композиции на основе новантокса 8 ПФДА различного назначения. Так, для изделий, не контактирующих с кислородом воздуха, были изготовлены и исследованы композиции новантокса 8 ПФДА с тонкодисперсными минеральными наполнителями: белой сажей БС-120 (новантокс П и П-БС); росилом-175 (новантокс П-Р-1 и П-Р-2); мелом химически осаждённым (новантокс П-МХ); ацетонанилом Н (АН-73). Для изделий в погодо- озоностойком исполнении – композиции новантокса 8 ПФДА с воском ЗВ-П, ацетонанилом Н, диафеном ФП и ПЭВД (ВАНД-3343 и ВАНД-3343П).

Порошковые стабилизаторы на основе новантокса 8 ПФДА. Наиболее приемлемой порошковой выпускной формой новантокса 8 ПФДА является новантокс П-МХ (содержание основного вещества 33%). Для исследования возможности замены диафена ФП на новантокс П-МХ была выбрана резина на основе БНК для изготовления резиновых элементов пакерно-якорного оборудования нефтедобывающих установок. Эти изделия эксплуатируются в жестких подземных условиях - высоких температурах ($T \geq 100^\circ\text{C}$) и давлениях ($P \geq 1600$ МПа), в агрессивной среде – горячей нефте-водяной эмульсии. В этих условиях происходит термическое старение БНК, при котором преобладает не деструкция, а сшивание цепей каучука, проявляющееся в потере эластичности и охрупчивании резины. Причиной этому является наличие в БНК более 10% винильных 1,2-звеньев, которые легко вступают в реакцию кросс-полимеризации – поперечного сшивания макромолекул каучука при повышенных температурах.

Новантокс 8 ПФДА имеет более высокую молекулярную массу (296 против 226 для диафена ФП) и более высокую температуру начала испарения (200°C против 150°C для диафена ФП). Поэтому он медленнее диффундирует и меньше

вымывается из резины, чем диафен ФП. В условиях эксплуатации растворенный в резине диафен ФП достаточно быстро вымывается из нее, что приводит к ускорению процесса термического старения резины, сравнительно быстрому накоплению остаточной деформации, искажению геометрических размеров и потере герметичности резиновых элементов, сокращению срока их службы и, соответственно, межремонтного срока эксплуатации скважин.

Для улучшения эксплуатационных характеристик и термостойкости резиновых элементов пакеров при их изготовлении применяется резина на основе БНКС-28АМН с пероксидной системой вулканизации. Особенностью этих резин является то, что пероксидная вулканизация ингибируется вводимым в эти резины для сохранения термостойкости диафеном ФП. При этом необходимо использовать повышенную дозировку пероксида дикумила (перкадокса) для компенсации его расхода в реакции с диафеном ФП, что приводит к увеличению расхода диафена ФП и потере его функции как стабилизатора. В табл. 5 приведены свойства резины на основе БНКС-28АМН, содержащей разные количества новантокса П-МХ и перкадокса в сравнении со свойствами базового варианта резины.

Таблица 5. Свойства резины для резиновых элементов пакеров в зависимости от дозировки перкадокса и стабилизаторов

Показатели	Стабилизаторы и перкадокс (масс. ч.)				
	Диафен ФП (2)+ ацетонанил Н (1)+ перкадокс (4,5)	Новантокс П-МХ (6)		Новантокс П-МХ (8)	
		Перкадокс (4,5)	Перкадокс (3)	Перкадокс (4,5)	Перкадокс (3)
f_p , МПа	15,6	16,5	17,1	16,2	15,7
B , кН/м	55	60	69	50	55
ОДС: (125°Сх24час.), %	44,5	33,4	34,9	41,4	42,3
(150°Сх24час.), %	69	60	61,5	62,2	63,1
Δm , (м-ксилол, 23°С х 72час.), %	79,9	58,9	60,1	71,6	72,1
Δf_p , воздух (125°Сх24час.), %	+6,4	+14,5	+14,5	+5,5	+6,1

Как видно, при дозировке перкадокса 3,00 масс. ч. и новантокса П-МХ 6,00 масс. ч. наблюдаются максимальные прочностные свойства резины и минимальное изменение ее массы в м-ксилоле, что объясняется медленным вымыванием из резины сорбированного на меле новантокса 8 ПФДА.

На рис. 7 приведены свойства резины на основе БНКС-28АМН после теплового старения при замене диафена ФП на новантокс П-МХ.

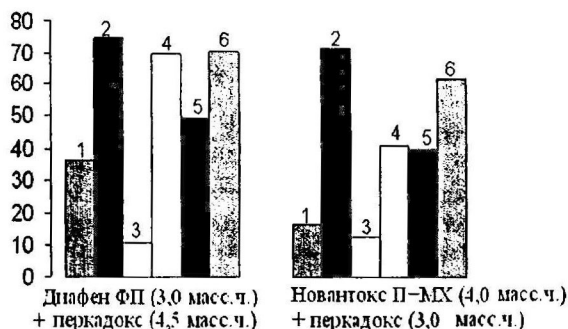


Рис. 7. Свойства резины на основе БНКС-28АМН, используемой для изготовления резиновых элементов пакуров с диафеном ФП и новантоксом П-МХ, после старения при 125°C в течение 72 час.:

1 – изменение объема в СЖР-3, %; 2 – твердость, ед. Шор А; 3 – условная прочность при растяжении, МПа; 4 – относительное удлинение при разрыве, %; 5 – ОДС, %; 6 – ОДС (150°C x 24 час.), %

Из рис. 7 следует, что для опытной резины по сравнению с базовой резиной наблюдается сохранение деформационно-прочностных свойств после теплового старения и увеличение термостойкости по показателю ОДС на 15-25%. При этом содержание перкадокса и основного вещества (новантокса 8 ПФДА) новантокса П-МХ в опытной резине уменьшено в 1,5 и 2,3 раза соответственно по сравнению с содержанием перкадокса и диафена ФП в базовой резине. Опытная резина после старения не только сохраняет высокий уровень прочности, но для нее снижается скорость накопления остаточной деформации даже при 150°C, определяющая работоспособность резиновых элементов. Аналогичные результаты были получены при использовании новантоксов П, П-БС, П-Р-1, П-Р-2 вместо диафена ФП для маслобензостойких резин, эксплуатируемых в закрытых узлах машин.

Полученные данные согласуются с механизмом ингибирующего действия новантокса 8 ПФДА, предложенным Кавуном С.М с соавторами. Согласно этому механизму, при окислении новантокса 8 ПФДА образуются нитрокислые радикалы и 3-гептанон. Нитрокислые радикалы являются причиной роста усталостной выносливости резин с применением новантокса 8 ПФДА. Эти радикалы, являясь акцепторами углеродцентрированных радикалов, образующихся из фрагментов макромолекул БНК, тормозят как развитие цепного процесса структурирования резин путем кросс-полимеризации, так и рост образующихся микротрещин, очагов усталостного разрушения.

Полученные в работе данные по существенному росту усталостной выносливости резин на основе БНК при полной замене в них диафена ФП на новантокс 8 ПФДА (табл. 4) подтверждают это предположение. Однако полная замена диафена ФП лишает данные резины стойкости к озонному старению при их контакте с атмосферным воздухом. По указанной причине приведенные в табл. 4 данные о росте усталостной выносливости при сохранении озоностойкости и всего комплекса свойств при совместном и экономичном применении диафена ФП и

новантокса 8ПФДА открывают возможность нового подхода в рецептуростроении резин на основе БНК нового поколения, обладающих высоким уровнем стабильности свойств при эксплуатации в агрессивных средах, где требуется минимальное накопление ОДС и сохранение уплотняющих свойств резин в условиях воздействия атмосферного воздуха и озона при обычных и повышенных температурах. Полученные в данной работе результаты по росту динамической выносливости и сохранению озоностойкости при совместном применении диафена ФП и новантокса 8ПФДА, несомненно, расширят диапазон применений резин на основе БНК нового поколения в различных РТИ.

Композиционные стабилизаторы на основе новантокса 8 ПФДА. Для изготовления маслбензостойких РТИ был разработан ряд смесевых композиций новантокса 8 ПФДА с другими стабилизирующими добавками. Так, в изделиях, не контактирующих с кислородом воздуха, хорошо проявила себя добавка АН-73 (сплав ацетонанила Н и новантокса 8 ПФДА в соотношении 7:3), которая за счет низкой температуры плавления (47°С) хорошо распределяется в матрице каучука при изготовлении резиновых смесей на вальцах. Для изделий, работающих в контакте с атмосферой показана возможность применять АН-73 (1-2 масс. ч.) в комбинации с диафеном ФП (0,50 масс. ч.).

Следующим композиционным стабилизатором является ВАНД-3343, полученный сплавлением при 130-150°С воска ЗВ-П, ацетонанила Н, новантокса 8 ПФДА и диафена ФП в соотношении 3:3:4:3. Он позволяет сохранять физико-механические свойства и повысить озоностойкость резин, а в ряде случаев увеличить прочностные их показатели на 15–20%. Для улучшения выпускной формы в стабилизатор ВАНД-3343 дополнительно вводился ПЭВД (стабилизатор ВАНД-3343П).

Разработанные композиционные стабилизаторы были испытаны в составах резин на основе БНКС и нитрилатов. При введении в матрицу каучуков эти стабилизаторы не вызывали технологических осложнений, хорошо распределялись в резиновых смесях. Сравнительные данные по влиянию диафена ФП, ацетонанила Н и стабилизаторов на основе новантокса 8 ПФДА на кинетику вулканизации резиновой смеси на основе нитриласта 18М приведены в табл. 6.

Таблица 6. Сопротивление подвулканизации при 120°С для резиновой смеси на основе нитриласта 18М с различными стабилизаторами

Стабилизаторы (масс. ч.)	t ₅ , мин	t ₃₅ , мин
Диафен ФП (2,00) + ацетонанил Н (1,00)	13,5	17
Новантокс 8 ПФДА (3,00)	10	14,5
Новантокс П (6,00)	13	17
АН-73 (3,00)	16,5	23
ВАНД-3343 (3,50)	17	24
ВАНД-3343П (4,00)	19	26

Из табл. 6 видно, что композиционные стабилизаторы не уменьшают время до начала подвулканизации t₅, что улучшает условия переработки резиновой смеси.

На рис. 8 приведены данные, показывающие сравнительную эффективность разработанных стабилизаторов для защиты от озонного, термоокислительного и атмосферного старения резины на основе нитриласта 18М.

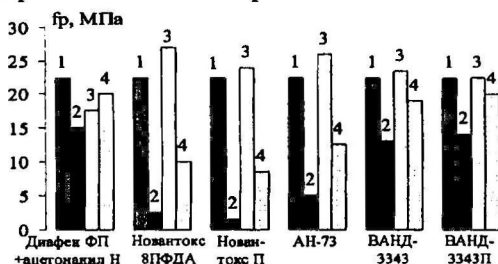


Рис. 8. Условная прочность при растяжении резины на основе нитриласта 18М, содержащей различные стабилизаторы, в зависимости от условий старения: 1 - до старения; 2 - после воздействия озона в течение 8 час. ($[O_3] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ об. %, $T=40^\circ C$); 3 - после термоокисления ($100^\circ C \times 24$ час.); 4 - после экспозиции на открытой площадке в течение 6 месяцев (апрель- сентябрь)

Из рис. 8 следует, что композиционные стабилизаторы ВАНД-3343 и ВАНД-3343П обеспечивают высокий уровень защиты резин от различных видов старения. С учетом технологических преимуществ они рекомендованы к внедрению в производственных условиях ФГУП «ЧПО имени В.И. Чапаева».

3. Исследование ПЭФ-1 и ТХЭФ в качестве функциональных пластификаторов для современных БНК

Способность сохранять эксплуатационные свойства при пониженной температуре является одной из важнейших характеристик РТИ. Переход резин с СКН-С на БНКС и нитриласты сопровождается снижением качества РТИ по морозостойкости. Поэтому для повышения морозостойкости резин на основе БНК нового поколения в них вводился пластификатор ПЭФ-1. Из снятых гермомеханических кривых этих резин и результатов исследования их морозостойкости следует, что ПЭФ-1 позволяет снизить ТПХ и повысить коэффициент морозостойкости резин на 5-7%. За счет невысокой летучести и малой окислительности ПЭФ-1 можно применять в производстве пищевых резин.

РТИ на основе БНК нового поколения, используемые в горнодобывающей промышленности (несущие колёса транспортных лент), обладают недостаточной огнестойкостью. Для повышения их огнестойкости исследован ТХЭФ, введение которого вместо пластификатора ХП-470 позволило уменьшить время до замозатухания и кислородный индекс резин на 25-30%.

По сравнению с ДБФ, ДБС и ХП-470 пластификаторы ПЭФ-1 и ТХЭФ лучше совмещаются с БНК и улучшают распределение серы в резиновых смесях, повышают прочностные свойства и стойкость резин к действию повышенных температур и агрессивных сред. Резины, содержащие оба пластификатора, прошли опытно-промышленные испытания и рекомендованы для серийного производства на ФГУП «ЧПО им. В.И. Чапаева».

ВЫВОДЫ

1. Разработаны резины на основе БНК нового поколения с применением технологических добавок и стабилизаторов, позволяющих улучшить технологические свойства резиновых смесей, стабилизировать физико-механические показатели и снизить себестоимость РТИ на их основе.

2. Установлена эффективность использования вухтазина РВ/г-с в качестве пептизатора для стабилизации вязкости каучуков и регулирования технологических свойств резиновых смесей на основе БНКС и нитрилатов. Усовершенствована технология изготовления резиновых смесей на вальцах, включающая стадию предварительной пластикации каучуков вухтазином РВ/г-с.

3. Показано, что совместное применение фактиса с эластидом и оксанолами ЦС-100 и КД-6 приводит к сокращению длительности смешения ингредиентов с современными БНК, стабилизирует пласто-эластические, вулканизационные характеристики резин, повышая их стойкость к действию температур и агрессивных сред.

4. Впервые исследованы новантокс 8 ПФДА и его композиции с различными добавками в качестве новых стабилизаторов и противоутомителей для маслобензостойких резин. Разработаны порошковые композиции новантокса 8 ПФДА выполняющие роль стабилизаторов теплового старения для РТИ, работающих в закрытых узлах машин, и его сплавов с диафеном ФП – стабилизаторов озоно-атмосферного старения резин.

5. Показано, что пластификаторы ПЭФ-1 и ТХЭФ улучшают технологические свойства резиновых смесей на основе БНКС и нитрилатов. По сравнению с ДБФ и ДБС ПЭФ-1 более эффективно повышает морозостойкость, а ТХЭФ по сравнению с ХП-470 – огнестойкость резин.

6. По результатам работы на ФГУП «ЧПО им. В.И. Чапаева» внедрены 26 рецептов резин на основе БНКС и нитрилатов с применением технологических добавок и стабилизаторов. Общий экономический эффект от внедрения составляет 3,7 млн. руб. при годовом выпуске резин 120 тонн.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1. Романова, Т.В. Использование продукта Эластид как эффективной модифицирующей добавки для резин с серными вулканизирующими системами. Т.В. Романова, Н.Ф. Ушмарин, А.Г. Фомин, Р.А. Горелик // Каучук и резина. 1994. - № 5. - С. 18-21.
2. Ушмарин, Н.Ф. Смесь пермалита и оксанола ЦС-100 – многофункциональная добавка для резиновых смесей / Н.Ф. Ушмарин, Г.Я. Мезитов, Н.И. Кольцов / Каучук и резина. - 1997. - № 1. - С. 11-13.
3. Ушмарин, Н.Ф. Трихлорэтилфосфат – новый пластификатор резиновых смесей. Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. - 1997. - № 5. - С. 35-37.

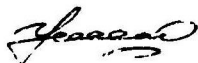
4. Ушмарин, Н.Ф. Адгезивы для резинометаллических изделий / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. - 1999. - № 2. - С. 23-25.
5. Ушмарин, Н.Ф. Новые пластификаторы для резин на основе полярных каучуков / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. – 2004. - №1. - С. 26-29.
6. Ушмарин, Н.Ф. Новые противостарители общего назначения для резиновых смесей / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. - 2004. - №4. – С. 12-17.
7. Ушмарин, Н.Ф. Новые технологически активные добавки для резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. – 2009. - №3. – С. 26–29.

Патенты, научные статьи в сборниках и материалах конференций:

1. Патент 2234521 РФ, МПК7 C08K5/3432, C08L9/00. Стабилизатор для резиновых смесей / С.Ю. Карлин, Г.Т. Тихонов, Н.Н. Паянова, Н.Ф. Ушмарин, В.И. Легудева (РФ) – № 2002119994/04. Заявл. 22.07.2002; опубл. 27.02.2004.
2. Заявка на изобретение № 2008134335 от 22.08.2008. Аминный антиоксидант для резин / С.М. Кавун, Н.Ф. Ушмарин, В.Г. Фроликова (РФ). Принято решение о выдаче патента 24.11.2009.
3. Ушмарин, Н.Ф. Новые противостарители общего назначения для резиновых смесей / Н.Ф. Ушмарин, Л.К. Жариков, Н.И. Кольцов // VII Российская научно-практическая конференция резинщиков «Сырьё и материалы для резиновой промышленности». Тезисы докладов. М.: - 2000. - С. 234-235.
4. Ушмарин, Н.Ф., Кольцов Н.И. Ацетонанил Н – новый противостаритель для резин общего назначения / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // I Кирпичниковские чтения, «Деструкция и стабилизация полимеров. Молодые учёные – 3 тысячелетию». Тезисы докладов. Казань: - 2000. - С. 97-98.
5. Ушмарин, Н.Ф. Некоторые особенности переработки бутадиен-нитрильных каучуков последнего поколения / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // X Междунар. конф. студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Тезисы докладов. Казань: - 2001. - С. 76-77.
6. Ушмарин, Н.Ф. Особенности рецептуростроения и переработки бутадиен-нитрильных каучуков, получаемых с применением различных эмульгаторов / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Междунар. конф. «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии, переработка, применение, экология. Композит-2001». Тезисы докладов. Саратов: - 2001. - С. 131-133.
7. Ушмарин, Н.Ф. Особенности переработки бутадиен-нитрильных каучуков, производимых различными заводами СК / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // I Всерос. конф. по каучуку и резине. Тезисы докладов. М.: - 2002. - С. 229-230.
8. Ушмарин, Н.Ф. Особенности использования пластификатора ПЭФ-1 в резиновых смесях на основе полярных каучуков / Н.Ф. Ушмарин, А.Г.

- Пройчева, Л.К. Жариков, Н.И. Кольцов // Междунар. конф. по каучуку и резине IRC' 04. Тезисы докладов, М.: - 2004. - С. 237-238.
9. Ушмарин, Н.Ф. Оксанола – новые технологические добавки для резиновых смесей / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // XI Российская научно-практическая конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». Тезисы докладов. М.: - 2005. - С. 120-122.
 10. Ушмарин, Н.Ф. Разработка резиновой смеси для обуви с применением модифицирующих добавок/ Н.Ф. Ушмарин, Н.Н. Петрова, О.О. Корягина, Н.И. Кольцов // XII Российская научно-практическая конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». Тезисы докладов. М.: - 2006. - С. 118-120.
 11. Ushmarin, N.F. New fills and technological additives for shoe rubber mixes / N.F. Ushmarin, M.N. Shumikova, N.I. Koltsov // XVIII Mendeleev Congr. on General and Applied Chemistry. Abstract book, Moscow: - 2007. - P. 1188.
 12. Ушмарин, Н.Ф. Разработка полидисперсий на основе аминных стабилизаторов для резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Н.Ф. Ушмарин, Е.Г. Ефимовский, Н.И. Кольцов // XII Междунар. конф. молодых учёных, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Тезисы докладов. Казань: - 2008. - С. 98.
 13. Сандалов, С.И. Особенности использования новантокса 8ПФДА в рецептурах РТИ / С.И. Сандалов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // XIV Российская научно-практическая конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». Тезисы докладов. М.: - 2008. - С. 114-116.
 14. Ушмарин, Н.Ф. Оптимизация состава резин на основе БНК композициями с применением различных ПАВ / Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // XIV Российская научно-практическая конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». Тезисы докладов. М.: - 2008. - С. 136-138.
 15. Кавун, С.М. Новантокс П (порошок) – перспективы применения антиоксиданта каучуков в производстве РТИ и шин / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, В.Г. Фроликова, Н.Ф. Ушмарин, Л.Ф. Манаева // Мир шин. - 2008. - №9. - С. 19-24.

Соискатель



Н.Ф. Ушмарин

Заказ № 130

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория
Казанского государственного технологического университета
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$МБ_{1+4}, 100^{\circ}C$	- вязкость по Муни при $100^{\circ}C$;
P	- пластичность по Карреру;
M_{max}/M_{min}	- максимальный и минимальный крутящий момент;
t_5	- время до начала подвулканизации при $120^{\circ}C$;
t_{35}	- время выхода на оптимум вулканизации $120^{\circ}C$;
t_s	- время начала вулканизации при заданной температуре;
t_{90}	- время выхода на оптимум вулканизации при заданной температуре;
$f_{100}, f_{200}, f_{300}$	- условное напряжение при заданном удлинении;
f_p	- условная прочность при растяжении;
f_k	- когезионная прочность;
ϵ_p	- относительное удлинение при разрыве;
H	- твёрдость;
B	- сопротивление раздиру;
S	- эластичность по отскоку;
R_s	- миграция;
$ОДС(T, t)$	- остаточная деформация сжатия после выдержки образца резины при температуре T в течение времени t , начальная деформация сжатия $\epsilon=30\%$;
$\Delta f_p, \Delta \epsilon_p, \Delta H$	- изменение показателя, равное отношению его значения после старения в определённой среде (воздух, стандартные жидкости для резин: СЖР-1, СЖР-3, изооктан+толуол в соотношении 7:3) к исходному значению, умноженному на 100%;
$\Delta m, \Delta v$	- изменение массы и объёма соответственно;
$ТПХ$	- температурный предел хрупкости;
K_s	- коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при заданной температуре;
C	- концентрация.

